

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 63-043976

(43) Date of publication of application : 25. 02. 1988

(51) Int. Cl.

C09D 7/12 C09D 3/74 C09D 5/00 C09D 5/00

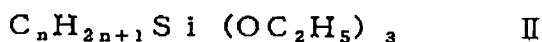
(21) Application number : 61-187847 (71) Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD
OHASHI KAGAKU KOGYO KK(22) Date of filing : 12. 08. 1986 (72) Inventor : KONDA KANESHIGE
MATANO ARIMESHI
HAMAGUCHI KIYOSHI
KISHIDA RYOICHI

(54) FILLER AND FINISHING COAT MATERIAL CONTAINING SAID FILLER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a filler suitable for use in a finishing coat material which has excellent adhesive strength, substrate hiding effect, and storage stability, and gives a coating film having excellent waterproofness and suffering neither peeling nor blistering, by surface treatment of SiO₂ or Al₂O₃ with a long-chain alkylalkoxysilane.

CONSTITUTION: A surface-treated filler is obtained by mixing a solution made by adding a long-chain alkylalkoxysilane of, e.g., formula I or II (wherein n is 10 or greater) in an amount sufficient to provide a concentration of 0.1W0.5wt% to e.g., an 8/2 water/isopropyl alcohol solvent with an SiO₂ or Al₂O₃ filler of a particle diameter of 50W200 mesh in a weight ratio of the filler to the alkoxysilane of 100:1 in, e.g., a Henschel mixer, and drying the mixture. 100pts.wt. emulsion copolymer made from 100pts.wt. of at least two kinds of monomers having vinyl groups in a molecule and 10W20pts.wt. colloidal silica is mixed with 50W4,000pts.wt. this surface-treated filler and 5W40pts.wt. water-dispersible alkyd copolymer of an acid value of 10W30 thus giving a finishing coat material.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-43976

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月25日

C 09 D 7/12
3/74
5/00

PSK
PDQ
PPC
105

6845-4J
7224-4J
A-7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 フィラーおよびそれを含有する仕上塗材

⑯ 特 願 昭61-187847

⑰ 出 願 昭61(1986)8月12日

⑱ 発 明 者	根 田	金 重	埼玉県越谷市千間台西1-18-1
⑱ 発 明 者	俣 野	有 召	岡山県津山市大田81-16
⑱ 発 明 者	浜 口	清	大阪府守口市佐太中町6-88-9
⑱ 発 明 者	岸 田	良 一	岡山県津山市国分寺269-10
⑲ 出 願 人	旭化成工業株式会社		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
⑲ 出 願 人	大橋化学工業株式会社		大阪府茨木市畑田町6番21号
⑲ 代 理 人	弁理士 小松 秀岳		外1名

明 細 書

〔産業上の利用分野〕

1. 発明の名称

フィラーおよびそれを含有する仕上塗材

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素数10以上の長鎖アルキル系アルコキシシランで表面処理をした、シリカまたはアルミナからなるフィラー。

(2) 下記成分A 100重量部に対し、下記成分Bを50~4000重量部、下記成分Cを5~40重量部含有することを特徴とする仕上塗材。

(A) 分子内にビニル基を有する2種類以上の単量体と、これら単量体 100重量部に対し、10~200 重量部のコロイダルシリカよりなる乳化共重合物、

(B) 炭素数10以上の長鎖アルキル系アルコキシシランで表面処理した、シリカまたはアルミナからなるフィラー、

(C) 酸価10~30である水分散性アルキッド共重合体、

3. 発明の詳細な説明

本発明は建築物あるいは工作物の窯業系下地に用いるのに好適な仕上塗材に配合するのに適するフィラーおよび仕上塗材に関する。

より詳細には、モルタル、コンクリート、軽量気泡コンクリート、珪酸カルシウム板等の窯業系外壁板を垂直部位に用いた箇所の防水および意匠を兼ねてローラー、吹付等の施工法で塗布する仕上塗材に関する。

〔従来の技術〕

従来より防水性向上の為に様々な仕上塗材が検討されてきた。その基材や、性能値はJIS A 6910「複層仕上材」等に表示されている通りである。

しかし、一般的に、防水性を向上させるべく、仕上材のバインダー量を決定すれば、水蒸気の透過性を阻害するものが多かった。

水蒸気の透過性を良くするには、仕上材の被膜をポーラスにするよう、仕上材のバインダーを少なくして、骨材量を増やせば良い。

しかし、このような仕上塗材は、相対的に接着強度が低下し、透過性が良くなると同時に、防水性が悪くなり、建築物等の防水、意匠を兼ねた仕上塗材としては不適当となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

塗膜の水蒸気透過性が悪い場合、下地のモルタルや、コンクリートの乾燥が不十分なままで、仕上塗材を施工すると、保有水分の蒸発過程に於いて、下地と塗膜との界面で水滴を生じ、塗膜の剥離あるいはフクレ現象等の事故をおこしやすい。又、冬季に暖房を行うと室内の温度と同時に湿度が高くなる。この室内水蒸気の移動により同様の事故をおこす他、壁体内で結露を生じ構造体、又は内装材に吸水、発錆、腐朽等の悪い影響を与え、カビ発生の原因にもなった。

このような事故は、建築物等では、かなり高い頻度で発生しており、耐久性、又は美観上、大いに問題であった。

又、水蒸気透過性を持つ仕上材であっても

作業性、意匠性、価格を現状の土木、建築技術、施工技能水準で充分満足させながら、仕上材のもつべき性能、例えば防水性、接着強度、下地隠蔽性、貯蔵安定性等を、合わせ持つものでなければならない。

本発明はこれら複数の合い反する条件も同時に満足させようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

上記問題点を解決しようとするための本発明の構成は、特許請求の範囲(1)に記載のフィラーであり、更に、特許請求の範囲(2)に記載の仕上塗材である。

すなわち、フィラーとしては炭素数10以上の長鎖アルキル系アルコキシシランで表面処理をした、シリカまたはアルミナからなるものである。具体的には50~200メッシュのシリカまたはアルミナ粒子を上記アルコキシシランで表面処理をしたものが適当である。

本発明の仕上塗材の成分のうちA成分は分子内にビニル基を有する2種類以上の単量体

と、その100重量部に対し、10~200重量部のコロイダルシリカとからなる乳化共重合物である。

B成分は炭素数10以上の長鎖アルキル系アルコキシシランで表面処理をしたシリカまたはアルミナフィラーである。このフィラーはA成分との濡れがよく、仕上塗材の接着強度が増して接着力が向上し、透湿性は低下せず、防水性が増加するという効果を奏する。

しかし、B成分を一般的な方法でA成分と混合しても長期間の貯蔵安定性に欠け、保管中に固形分の沈降や溶液のゲル化または顔料の色分離が起るので実用には適さない。

これに対して、さらにC成分、すなわち酸価が10~30の水分散性アルキッド共重合物を配合すると長期の塗料安定性が得られ、はじめて塗膜性能と安定性の均衡がとれた仕上塗材を得ることができる。

本発明の仕上塗材のうちの乳化共重合物(A成分)の成分である、分子内にビニル基

をもつ単量体としては、アクリル酸エステル又は、メタクリル酸エステル又はこれらと共重合可能なアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸(無水)、フマル酸、クロトン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリルニトリル、メタクリルニトリルがある。

又上記のアクリル酸エステル又は、メタクリル酸エステルには、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸ラウレル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジルなどがある。

また、この乳化共重合物(A成分)の他の

成分である。

コロイダルシリカは SiO_2 を基本単位とする水中分散体で4~100 μm の範囲の粒子径を有するものが適当であり、その粒子径は電子顕微鏡により測定したものである。

B成分のシリカまたはアルミナを表面処理してフィラーを製造するのに用いるアルキル系アルコキシシランとしては一般式で $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ あるいは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ で表わされるアルキル系アルコキシシランが適当であり、望ましくは C_{16} ~ C_{18} の範囲の長鎖アルキル系アルコキシシランが好ましい。

表面処理剤として従来一般に用いられるアルコキシシランとしては、ビニル基、クロロ基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基等の官能基を有するものが多い。しかし、これらのアルコキシシランからなるカップリング剤でシリカまたはアルミナを処理すると、乳化共重合物(A成分や)水分散性アルキッド

共重合物(C成分)との反応性が高く、かえって安定性を害する。

これに対して本発明のフィラーの製造に用いる表面処理剤の $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基は、有機バインダーに対してなじみがよくなるが、反応することがなく、フィラー製造のための処理剤として最も有効である。

本発明の仕上塗材の他の成分としては酸価10~30の水分散性アルキッド共重合物(C成分)がある。通常これらのものは酸価が60~100程度なければアンモニア及びアミンで中和した時良好な水溶性樹脂となり難い。そして、一般に低い酸価を持った当該共重合物の中和物に水を均一に分散するとコロイダルディスパージョンとなり、白濁状態となって溶解状態と分散状態の中間的性質を示す。ところが、この共重合物の末端のイオン解離したコロイダルディスパージョンが、前記、乳化共重合物(A成分)のコロイドとして有効に働き安定性を高めるものと思われる。

この水分散性アルキッド共重合物は多価アルコールと多塩基性酸との所望の縮合生成物から得られる、この多塩基性酸にはリノレン酸、リノール酸、エレオステアリン酸、リシノール酸及び脱水リシノール酸のような脂肪酸を用いる事が出来る。

これらの脂肪酸は桐油、あまに油、及び大豆油等の乾性油中に見出されるが、適当な乾性油は、脱水ひまし油及びトール油である。

また、フタル酸、マレイン酸、セバシン酸、トリメリット酸及びアジピン酸のような多塩基性酸又はその無水物を前記の脂肪酸と共に用いる事も出来る。

又多価アルコールとしてはグリセリン、ペンタエリスリット、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,5ペンタンジオール等を利用する事ができる。

ところで、上記水分散性アルキッド共重合物は保護コロイドとして安定性を高める上に

は効果が大きい、増粘効果は少ないので何らかの増粘剤の併用は必要である。それらの増粘剤として用いられる物質を例示すると、合成ポリマーとセルロース誘導体に分けられる。

合成ポリマーにはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、スチレンマレイン酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミド、ビニルメチルエーテル無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンオキサイド等がある。

セルロース誘導体としてはメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが用いられる。

また、これらの物質の他にベントナイトやアスベストのような無機物が用いられることもある。

[実施例]

以下、実施例および比較例によって、本発

明を具体的に説明する。

A成分(乳化共重合体)

分子内にビニル基を有する単量体とコロイダルシリカとの乳化共重合体であり、下記第1表に記載の市販品を利用することができる。

B成分の表面処理法

水ノイソプロピルアルコール比 8/2 溶媒を用いてアルキル系アルコキシシラン

$[C_{10}H_{21}Si(OCH_2CH_3)_3]$ の濃度 0.1~0.5 重量%の溶液をつくり、これを粒径50~200 メッシュのシリカまたはアルミナフィラーに混合する。

混合量はシリカまたはアルミナフィラーに対して上記アルミナ系アルコキシシランの重量が1重量%になる程度である。

混合方法はヘンシェルミキサーまたはV型ブレンダーによってフィラーを攪拌しながら上記溶液を添加する。約30分攪拌した後、内容物を取り出し、風乾後、110~120℃で5~10分乾燥し、表面処理フィラーを得る。

C成分の合成例

C成分である水分散アルキッド共重合物の合成例は下記のとおりである。

共重合物の成分

無水トリメリット酸	375部
脱水ひまし油脂肪酸	360部
1,5ペンタンジオール	235部
ブチルセロソルブ	30部
計	1000部
上記共重合物	1000部
アンモニア水(28%)	45部
水	1726部
計	2771部

固形分 35%

酸価 20%

各成分を重合反応容器に入れ、窒素雰囲気中で攪拌しながら約60℃に加熱する。

次に、約180℃まで徐々に加熱し、酸価が20に達するまで、約8~9時間この温度に保つ。次いで室温まで冷却する。得られた共重

合物にアンモニア水を加え、攪拌しながら水を混入すると所望のコロイド状分散物が得られる。

下記第1表は、本発明の実施例および比較例における成分の配合例を示す。

なお、各成分の量の単位はグラム(g)である。

第1表

該当成分	名 称	実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
A成分	ボンコート0V-759 [大日本インク化学工業製] 40%	250	—	250	250	—	250
	モビニール-L-8860 B [ヘキスト化成製] 45%	—	222	—	—	222	—
B成分	表面処理酸化アルミニウム	—	1420	—	—	—	1420
	表面処理珪砂7号	1500	1500	2920	—	—	1500
C成分	水分散性アルキッド共重合物 35%水溶液	60	60	60	—	—	—
増粘剤	メトロース90SH-15000 [信越化学工業製] 3%	100	—	100	100	—	100
	ナトラゾール 250HR [米国ハーキュレスインコーポレーテッド社製] 2%	—	100	—	—	100	—
	着色顔料 酸化チタン	55	55	55	55	55	55
充填剤	炭酸カルシウム	1420	—	—	1420	—	—
	マイカ粉	50	50	50	50	50	50
	酸化アルミニウム	—	—	—	—	1420	—
	珪砂7号	—	—	—	1500	1500	—
助剤	タモール731 25%水溶液	4	4	4	4	4	4
	エチレングリコール	5	5	5	5	5	5
	デキサノール [米国イーストマン・ケミカル社製] 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート	2	2	2	2	2	2
	消泡剤	3	3	3	3	3	3
	防錆剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	水	749.8	777.8	749.8	809.8	837.8	809.8
合 計		4199	4199	4199	4199	4199	4199

下記第2表には各実施例および比較例に示した配合物の粘度(ボイズ)、付着強さ、透水性、透湿度の試験結果を示す。

なお、第2表の試験結果は下記の方法によるものである。

付着強さ

JIS A 6909 5.8に規定されている試験方法に従って、70×70×20mmのモルタル板に第1表の各仕上塗材を塗布し、14日間静置乾燥した塗膜を上部引張用の綱製ジグにエポキシ樹脂で接着する。つぎに、この上部引張綱製ジグを下部引張用綱製ジグにはめこみ、試料面に対し、鉛直方向に引張力を加えて最大引張荷重を求め、付着強さは次式によって算出する。

$$\text{付着強さ (kgf/cm}^2\text{)} = T/16$$

Tは最大引張荷重(kg・f)

透水性試験

JIS A 6909 5.10 に従い、JIS A 5403 (石棉スレート) に規定する厚さ4mm のフレキシ

ブル板に仕上塗材を塗布し、それに清水の入ったシリンダーを水密状態に取付け、60分後の透水量をシリンダーの目盛りから読みとる。
透湿度

JIS Z 0208に従い、ポリエチレンフィルムに塗布した被膜を乾燥後膜状に剥離し、吸湿剤の入ったカップに剥離した被膜で蓋をし、一定時間に単位面積の被膜を通過する水蒸気量を下記の式によって算出した。

$$\text{透湿度 (g/m}^2\text{、24)} = 240 \cdot m/t \cdot s$$

Sは透湿面積cm²

tは試験を行った最後の2つの秤量間隔の時間の合計(h)

mは試験を行った最後の2つの秤量間隔の増加質量の合計(mg)

第3表には各実施例および比較例の保存安定性試験の結果を示す。

保存安定性試験は常温より高くなった温度、雰囲気中に一定時間放置して、塗料の増粘性やゲル化を促進させて確認する方法である。40

第2表

試験項目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
初期粘度ボイズ 25℃	3700	4200	3300	3600	4000	3000
※ ¹ 付着強さ kgf/cm ²	18.4	22.1	19.7	9.4	10.5	21.7
※ ² 透水性 cm	0.5	0.4	0.6	1.4	1.2	0.5
※ ³ 透湿度 g/m ² 24hrs	980	1250	1450	1010	1350	1620

※¹ JIS-A6909の付着強さ試験に準ずる

※² JIS-A6909の透水性試験に準ずる

※³ JIS-Z0208の透湿度試験に準ずる

第3表

保存安定性試験 (40℃)

		初期	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月
実施例	1	粘度ボイズ 3700	3900	4000	4500
		溶液状態	異状なし	異状なし	異状なし
	2	粘度ボイズ 4200	4400	4650	4830
		溶液状態	異状なし	異状なし	異状なし
	3	粘度ボイズ 3300	3340	3540	3800
		溶液状態	異状なし	異状なし	異状なし
比較例	1	粘度ボイズ 3600	5600	—	—
		溶液状態	異状なし	増粘	ゲル化
	2	粘度ボイズ 4000	6300	—	—
		溶液状態	異状なし	増粘	ゲル化
	3	粘度ボイズ 3000	—	—	—
		溶液状態	異状なし	ゲル化	—

で1カ月の放置時間は正常な保存状態で約1年間の放置時間に相当することを確認している。

〔 発明の効果 〕

以上説明したように本発明のフィラーを含有する仕上塗材を用いてコンクリートやモルタル又は、軽量気泡コンクリート等の表面の塗装を行えば、十分な防水性が確保できる上、施工時にこれらの基体が持つ、含有水分の水蒸気通過をさまたげる事が少ない。従って水蒸気発散に伴なう塗膜の剥離防止に効果的である。

又、冬期に暖房などにより室内水蒸気圧が高まっても、屋外への水蒸気移動をさまたげる事が少ない。このために、特に水蒸気透過抵抗の少ない軽量気泡コンクリート等を壁材に用いて、外部表面の塗装を行うと、内部結露の防止に効果的で、これに伴なう軸組の腐朽、発錆、内外壁材の汚れや凍害被害の改善ができる。

このように本発明は建築物や工作物の耐久性を著しく向上させることができる有意義なものである。